

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3287579号
(P3287579)

(45) 発行日 平成14年 6 月 4 日 (2002. 6. 4)

(24) 登録日 平成14年 3 月 15 日 (2002. 3. 15)

(51) Int.Cl.⁷

C 3 0 B 30/08

識別記号

F I

C 3 0 B 30/08

請求項の数19(全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-510767

(86) (22) 出願日 平成 9 年 10 月 23 日 (1997. 10. 23)

(86) 国際出願番号 P C T / J P 9 7 / 0 3 8 4 4

(87) 国際公開番号 W O 9 9 / 2 2 0 4 8

(87) 国際公開日 平成 11 年 5 月 6 日 (1999. 5. 6)

審査請求日 平成 12 年 3 月 3 日 (2000. 3. 3)

(73) 特許権者 999999999

中田 仗祐

京都府城陽市久世上大谷112番地の17

(72) 発明者 中田 仗祐

京都府城陽市久世上大谷112番地の17

(74) 代理人 999999999

弁理士 岡村 俊雄

審査官 三崎 仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単結晶体の製造方法及び単結晶体制製造装置

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】原料を溶融してから凝固させて単結晶体を製造する方法において、

原料を加熱して溶融させる第 1 工程と、

前記原料の融液の温度を低下させて融液を過冷却状態の粒状融液にする第 2 工程と、

前記過冷却状態の粒状融液を微小重力環境下で浮遊させたまま、その粒状融液の表面の一部の表面自由エネルギーを下げて、その表面自由エネルギーを下げた粒状融液の部分に結晶核を生成させる第 3 工程と、

前記微小重力環境下で前記結晶核から単結晶を成長させて粒状融液を粒状の単結晶体に凝固させる第 4 工程と、を備えたことを特徴とする単結晶体の製造方法。

【請求項 2】前記原料として単一元素の半導体材料を用いることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の単結晶

2

体の製造方法。

【請求項 3】前記原料として化合物半導体材料を用い、化合物半導体の単結晶体を製造することを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の単結晶体の製造方法。

【請求項 4】前記原料として複数元素の半導体材料を用い、化合物半導体の単結晶体を製造することを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の単結晶体の製造方法。

【請求項 5】前記原料が蒸気圧の高い半導体材料を含む場合には、原料をカプセル内に収容して、第 1 ～ 第 4 工程を行うことを特徴とする請求の範囲第 4 項に記載の単結晶体の製造方法。

【請求項 6】前記蒸気圧の高い半導体材料以外の半導体材料をカプセル内の主室に予め収容しておき、蒸気圧の高い半導体材料をカプセル内の主室に連通した副室に予め収容しておき、第 1 工程において主室内の半導体材料

と副室内の半導体材料とを異なる温度に加熱することを特徴とする請求の範囲第5項に記載の単結晶体の製造方法。

【請求項7】真空雰囲気、不活性ガス雰囲気、酸化性ガス雰囲気の何れか1つの雰囲気中で第1～第4工程を行うことを特徴とする請求の範囲第1項～第6項の何れか1項に記載の単結晶体の製造方法。

【請求項8】過冷却状態の粒状融液の表面の一部を化学的安定性の高い固体の表面に微小時間の間接触させることにより、表面自由エネルギーを下げることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項の何れか1項に記載の単結晶体の製造方法。

【請求項9】過冷却状態の粒状融液の表面の一部にイオンビームを微小時間の間照射することにより、表面自由エネルギーを下げることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項の何れか1項に記載の単結晶体の製造方法。

【請求項10】微小重力環境実現手段に適用するのに適した単結晶体製造装置であって、微小重力環境実現手段で実現された微小重力環境と協働して原料から単結晶体を製造する為の単結晶体製造装置において、気密状のチャンバーを形成するチャンバークースと、前記チャンバー内に配置されて原料を収容する原料容器と、前記原料容器内の原料を加熱して溶融させる加熱手段と、前記原料容器をチャンバークースに支持させ且つチャンバークースに対して相対的に移動駆動可能なアクチュエータを含み、前記原料容器内の原料の融液を微小重量環境下で非接触状に浮遊させたまま冷却して過冷却状態の粒状融液にし、前記アクチュエータにより原料容器をチャンバークースに対して相対的に移動駆動することにより、その過冷却状態の粒状融液の表面の一部を原料容器の固体面に接触させてその固体面に接触した粒状融液の部分に結晶核を生成させる結晶核生成手段とを備え、前記微小重力環境下で前記結晶核から単結晶を成長させて粒状の単結晶体に凝固させるように構成したことを特徴とする単結晶体製造装置。

【請求項11】前記加熱手段が、楕円体形反射面と、この楕円体形反射面の焦点に配置されたハロゲンランプとを備えたことを特徴とする請求の範囲第10項に記載の単結晶体製造装置。

【請求項12】原料を加熱して融液にし、その融液を自由落下させ微小重力環境下に凝固させて単結晶体を製造する為の単結晶体製造装置において、鉛直方向に延びる気密状の落下チューブと、前記落下チューブの上端部内に原料を解除可能に保持する原料保持手段と、前記原料保持手段で保持された原料を加熱して溶融させる加熱手段と、前記溶融した粒状融液が落下チューブ内を自由落下しつ

つ過冷却状態となって自由落下中に落下チューブの途中部内で粒状融液の表面の一部の自由エネルギーを下げてその自由エネルギーを下げた粒状融液の部分に結晶核を生成させる結晶核生成手段と、更に自由落下中に前記結晶核から成長した単結晶からなる粒状の単結晶体を回収する回収部と、を備えたことを特徴とする単結晶体製造装置。

【請求項13】前記落下チューブ内の空気を吸引して真空化する吸引手段を設けたことを特徴とする請求の範囲第12項に記載の単結晶体製造装置。

【請求項14】前記加熱手段が、楕円体形反射面と、この楕円体形反射面の焦点に配置されたハロゲンランプとを備えたことを特徴とする請求の範囲第13項に記載の単結晶体製造装置。

【請求項15】前記結晶核生成手段が、落下チューブ内の粒状融液の落下経路に配置され且つ化学的安定性の高い固体材料製の回転板で構成されたことを特徴とする請求の範囲第12項～第14項の何れか1項に記載の単結晶体製造装置。

【請求項16】原料を加熱して融液にし、その融液を自由落下させ微小重力環境下に凝固させて単結晶体を製造する為の単結晶体製造装置において、鉛直方向に延びる気密状の落下チューブと、原料を収容して落下に供されるカプセルと、前記落下チューブの上端部内にカプセルを解除可能に保持するカプセル保持手段と、前記カプセル保持手段で保持されたカプセル内の原料を加熱して溶融させる加熱手段と、前記溶融した粒状融液がカプセルと共に落下チューブ内を自由落下しつつ過冷却状態となって自由落下中に落下チューブの途中部内の粒状融液の表面の一部の自由エネルギーを下げてその自由エネルギーを下げた粒状融液の部分に結晶核を生成させる結晶核生成手段と、更に自由落下中に結晶核から成長させた粒状の単結晶体をカプセルと共に回収する回収部と、を備えたことを特徴とする単結晶体製造装置。

【請求項17】前記落下チューブ内の空気を吸引して真空化する吸引手段を設けたことを特徴とする請求の範囲第16項に記載の単結晶体製造装置。

【請求項18】前記加熱手段が、楕円体形反射面と、この楕円体形反射面の焦点に配置されたハロゲンランプとを備えたことを特徴とする請求の範囲第17項に記載の単結晶体製造装置。

【請求項19】前記結晶核生成手段が、落下チューブ内のカプセルの落下経路に配置され落下中のカプセルを減速する減速手段を含むことを特徴とする請求の範囲第16項～第18項の何れか1項に記載の単結晶体製造装置。

【発明の詳細な説明】

技術分野

この発明は、原料を溶融した融液を微小重力環境下に

浮遊状態で過冷却状態にしてから結晶核を生成させて凝固させることにより、種結晶を用いずに直接単結晶体に結晶化する方法と装置に関し、特に単一元素半導体の粒状単結晶体や化合物半導体の粒状単結晶体を製造するのに適した技術に関する。

背景技術

シリコンやゲルマニウム等の単一元素半導体結晶、GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb, ZnSe, CdTe、等の二元化合物半導体結晶、あるいは2つの二元化合物半導体を混ぜた混晶半導体は、エレクトロニクスデバイス材料として利用され、これら半導体結晶の品質はデバイス性能に大きな影響を及ぼす。そのため、結晶欠陥が少なく成分元素の組成比や不純物濃度分布が制御された高品質のバルク単結晶（単結晶体）を製造する技術は、極めて重要である。

一方、半導体の原料から化合物融液を直接合成し、その融液を直接凝固させることで、種結晶を用いずに単結晶体を製造できれば、エレクトロニクスデバイスの性能改善を図ることができ、製造コスト面でも望ましい。現在、半導体原料の融液を凝固させて、大きなバルク単結晶に成長させる方法として、CZ法、FZ法、ブリッジマン法などが公知である。

しかし、これらの方法では、何れも種結晶から単結晶を成長させるので、最初に良質な種結晶を準備しなければならない。一般に、別途製作した大きな単結晶から切り出した種結晶を用いる方法が採用されている。しかし、半導体の種類によっては良質な単結晶を製作することが困難な場合もある。そのような場合には、焼結体あるいは貴金属棒を種にして多結晶体を成長させ、その多結晶体のうちの比較的大きなグレインの単結晶部分を切り出して種結晶とすることになるが、良質な種結晶を得ることが難しい。

従来の融液から結晶を成長させる方法では、重力の影響を受けて融液内で複雑な流動が発生し、成長する結晶の品質に大きく影響することが知られている。最も致命的な欠点として、融液を収容する坩堝が必要であり、坩堝の化学的物理的作用で結晶の純度低下や結晶欠陥が発生する。しかも、融液内には温度差に伴う熱対流が生じ、固液界面の温度や組成の変動により、結晶欠陥が発生しやすく、品質が安定せず、組成や不均一で結晶欠陥の多い結晶となる。

このような重力による悪影響を解消するため、宇宙ステーション、スペースシャトル、ロケット、航空機により実現される微小重力環境下において結晶を成長させる種々の実験が行われている。しかし、結晶製作の費用が莫大になり、適用できる材料も制限されるだけで、Gジッターと呼ぶ微小な重力攪乱により結晶成長に揺らぎが生じるため、好ましくない。最近では、約10秒間程度の短時間ながら、Gジッターの少ない微小重力環境が、地上の自由落下施設で実現されており、その利用に期待が

かけられているが、融液から直接単結晶体を成長させる方法は何等提案されていない。

例えば、米国特許第4,021,323号公報には、ショットタワーの上端に装備した小さなノズルからシリコンの融液を噴射し、ショットタワーから空気中を自由落下させてシリコンの球状結晶を製作する技術が記載されている。しかし、この技術では、落下時の空気抵抗により十分な微小重力状態が得られず、またノズルから不純物が溶け込むという問題が残っている。

本発明は、本発明者らが自由落下施設で発生させた微小重力環境下で半導体融液から球状結晶を作る種々の実験を行って発見した新事実に基づくものである。

本発明の目的は、種々の半導体材料（単一元素の半導体、単一元素の複数種類の半導体、化合物半導体）の融液から種結晶を用いることなく単結晶体を製造する技術、結晶欠陥の少ない高品質の単結晶体を製造する技術、その他種々の材料の融液から種結晶を用いることなく単結晶体を製造する技術等を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明に係る単結晶体の製造方法は、原料を溶融してから凝固させて単結晶体を製造する方法において、原料を加熱して溶融させる第1工程と、前記原料の融液の温度を低下させて融液を過冷却状態の粒状融液にする第2工程と、前記過冷却状態の粒状融液を微小重力環境下で浮遊させたまま、その粒状融液の表面の一部の表面自由エネルギーを下げて、その表面自由エネルギーを下げた粒状融液の部分に結晶核を生成させる第3工程と、

前記微小重力環境下で前記結晶核から単結晶を成長させて粒状融液を粒状の単結晶体に凝固させる第4工程とを備えたことを特徴とするものである。

半導体などの原料を溶融した融液を、重力加速度が 10^{-3} から 10^{-5} G程度の微小重力環境下で浮遊させたまま表面張力作用で自由表面を持つ粒状融液にし、その浮遊状態のまま温度低下させて過冷却状態にする。微小重力環境下で非接触の浮遊状態にあるので不均一核生成がなく、融液内の温度や密度の揺らぎが少ないため均一核生成の自由エネルギー障壁の高さが高く、大きな過冷却状態になる。過冷却度の大きい状態の粒状融液の表面の一部の表面自由エネルギーを下げて結晶核を生成させると、この結晶核生成に伴い過冷却状態の粒状融液は急速に粒状の単結晶体に凝固する。前記粒状融液の表面の一部の表面自由エネルギーを下げるには、例えば、粒状融液の表面の一端に核生成のサイトとなる化学的安定性の高い固体を微小時間の間接触させればよい。

この方法を、ゲルマニウム（Ge）、ガリウムアンチモナイド（GaSb）、インジウムアンチモナイド（InSb）等の半導体について実験したところ、粒状融液が凝固した粒状の単結晶体を製造することができた。このように、原料としては種々の単一元素の半導体材料を用いる

ことができ、種々の化合物半導体材料を用いることもできる。三元素以上の組成の多元半導体化合物を原料とする場合、それらの化学量論的組成をもつ多結晶の原料、或いは予め各成分元素を化学量論的組成で秤量し調合した半導体材料からなる原料を適用するものとする。但し、半導体の単結晶体に限らず、種々の金属材料や種々の絶縁材料の単結晶体を製造することもできる。

このような方法で単結晶の成長が可能であることについては科学的に完全に解明していないが、微小重力環境で他の物質と非接触で表面張力のみで球状になり自由エネルギー最小の過冷却状態になると、粒状融液の構造は実は緩やかな原子間結合であるが固体単結晶と同様に規則正しい原子配列になるものと思われ、それによって結晶核の生成で急速な単結晶成長が始まるものと推察できる。

前記原料が蒸気圧の高い半導体材料を含む場合には、原料をカプセル内に收容して、第1～第4工程を行うことが望ましい。この場合、蒸気圧の高い半導体材料以外の半導体材料をカプセル内の主室に予め收容しておき、蒸気圧の高い半導体材料をカプセル内の主室に連通した副室に予め收容しておき、第1工程において主室内の半導体材料と副室内の半導体材料とを異なる温度に加熱することも有り得る。第1～第4工程は、真空雰囲気、不活性ガス雰囲気、酸化性ガス雰囲気の何れか1つの雰囲気で行うことが望ましい。また、過冷却状態の粒状融液の表面の一部にイオンビームを微小時間の間照射することにより、表面自由エネルギーを下げることもできる。

本発明の単結晶体の製造方法によれば、種々の単一元素の半導体材料の融液から種結晶を用いることなく単結晶体を製造でき、単一元素の複数種類の半導体材料或いは化合物半導体材料の融液から種結晶を用いることなく化合物半導体の単結晶体を製造でき、微小重力環境を活用した簡単な方法でもって種々の材料の融液から種結晶を用いることなく単結晶体を製造することができる。

本発明に係る単結晶体製造装置は、微小重力環境実現手段に適用するのに適した単結晶体製造装置であって、微小重力環境実現手段で実現された微小重力環境と協働して原料から単結晶体を製造する為の単結晶体製造装置において、気密状のチャンバーを形成するチャンパーケースと、前記チャンパー内に配置されて原料を收容する原料容器と、前記原料容器内の原料を加熱して溶融させる加熱手段と、前記原料容器をチャンパーケースに支持させ且つチャンパーケースに対して相対的に移動駆動可能なアクチュエータを含み、前記原料容器内の原料の融液を微小重力環境下で非接触状に浮遊させたまま冷却して過冷却状態の粒状融液にし、前記アクチュエータにより原料容器をチャンパーケースに対して相対的に移動駆動することにより、その過冷却状態の粒状融液の表面の一部を原料容器の固体面に接触させてその固体面に接触

した粒状融液の部分に結晶核を生成させる結晶核生成手段とを備え、

前記微小重力環境下で前記結晶核から単結晶を成長させて粒状の単結晶体に凝固させるように構成したことを特徴とするものである。

前記原料容器内の原料を加熱手段で加熱して溶融させ、かつ融液を原料容器内において微小重力環境下で非接触状に浮遊させたまま冷却して過冷却状態の粒状融液にし、微小重力環境下で非接触状に浮遊させたまま前記アクチュエータにより原料容器をチャンパーケースに対して相対的に移動駆動することにより、その過冷却状態の粒状融液の表面の一部を原料容器の固体面に接触させて粒状融液に結晶核を生成させ、粒状融液を凝固させて粒状の単結晶体を製造する。

尚、前記加熱手段は、楕円体形反射面と、この楕円体形反射面の焦点に配置されたハロゲンランプとを備えた構成のものでよい。

この単結晶体製造装置によれば、種々の微小重力環境実現手段に適用可能な単結晶体製造装置であって、簡単な製造の単結晶体製造装置を提供することができる。その他、単結晶体の製造方法と同様の効果を奏する。

本発明に係る別の単結晶体製造装置は、原料を加熱して融液にし、その融液を自由落下させ微小重力環境下に凝固させて単結晶体を製造する為の単結晶体製造装置において、鉛直方向に延びる気密状の落下チューブと、前記落下チューブの上端部内に原料を解除可能に保持する原料保持手段と、前記原料保持手段で保持された原料を加熱して溶融させる加熱手段と、前記溶融した粒状融液が落下チューブ内を自由落下しつつ過冷却状態となって自由落下中に落下チューブの途中部内で粒状融液の表面の一部の自由エネルギーを下げてその自由エネルギーを下げた粒状融液の部分に結晶核を生成させる結晶核生成手段と、更に自由落下中に前記結晶核から成長した単結晶からなる粒状の単結晶体を回収する回収部とを備えたことを特徴とするものである。

但し、前記落下チューブ内の空気を吸引して真空化する吸引手段を設け、粒状融液は落下チューブ内の真空中を落下させるものとする。前記加熱手段は、楕円体形反射面と、この楕円体形反射面の焦点に配置されたハロゲンランプとを備えた構成のものでよい。前記結晶核生成手段を、落下チューブ内の粒状融液の落下経路に配置され且つ化学的安定性の高い固体材料製の回転板で構成することができる。この単結晶体製造装置によれば、自由落下により微小重力環境を実現するため、地上に設置可能な装置となる。その他、単結晶体の製造方法と同様の効果を奏する。

更に別の単結晶体製造装置として、原料を收容して落下に供されるカプセルを適用し、原料保持手段の代わりにカプセル保持手段を設け、原料をカプセルに收容したまま加熱して溶融し、溶融した粒状融液をカプセルと共

に落下させるように構成することもできる。この場合、落下中の粒状融液を固体材料製の回転板に接触させることはできないので、前記結晶核生成手段が、落下チューブ内のカプセルの落下経路に配置され落下中のカプセルを減速する減速手段を含む構成とすることが望ましい。

この単結晶体制造装置によれば、解離圧の高い半導体材料を含む化合物半導体の単結晶を種結晶を用いることなく製造することができる。その他、単結晶体の製造方法と同様の効果を奏する。

図面の簡単な説明

図1は実施形態1の単結晶体制造装置の縦断面図であり、図2は実施形態2の単結晶体制造装置の縦断面図であり、図3は実施形態3の単結晶体制造装置の縦断面図であり、図4は図3の単結晶体制造装置の上端側部分の縦断面図であり、図5は図3の単結晶体制造装置の残部の縦断面図であり、図6(a)～(e)は図3の単結晶体制造装置により単結晶を製造する場合の5つの段階におけるアンプル内の原料の状態と挙動を説明する説明図である。

発明を実施するための最良の形態

実施形態1 (図1参照)

この実施形態に係る単結晶体制造装置は、微小重力環境実現手段に適用するのに適した単結晶体制造装置であって、微小重力環境実現手段で実現された微小重力環境と協働して原料から単結晶を製造する為の単結晶体制造装置である。

微小重力環境実現手段としては、物体を落下させて微小重力環境を実現する形式の、落下チューブ、落下塔、航空機および小型ロケット、また、軌道上において重力と遠心力とが釣り合う形で微小重力環境を実現する形式のスペースシャトル、フリーフライヤー、回収カプセルおよび宇宙ステーション等がある。

図1に示す単結晶体制造装置は、種々の微小重力環境実現手段のうち、利用スペースや利用時間に比較的制限が少ない微小重力環境実現手段に適用するのに適したものである。最初にこの単結晶体制造装置について説明する。

図1に示すように、この単結晶体制造装置1は、断面円形のチャンバー2を形成するステンレス鋼製の気密状のチャンパーケース3と、そのチャンパー2内に配置されて原料4aを収容するグラファイト製の原料容器5と、この原料容器5をチャンパーケース3に支持するステンレス鋼製の支持ロッド6と、この支持ロッド6を介して原料容器5をチャンパーケース3に対して相対的に上下に移動駆動する為のソレノイドアクチュエータ7と、原料容器5内の原料4aを加熱する加熱手段としてのゴールドイメージ炉8とを備えている。

原料容器5は、原料4aを載せる為の下端部のトレイ部5aと、複数の支持棒5bと、上端壁5cとで構成され、支持ロッド6の下部の小径ロッド部6aは、原料容器5の上端壁5cに連結したステンレス鋼製のホルダ6bに固着されて

いる。9個の粒状の原料4aは、トレイ部5aに設けた複数の円形の凹部5d(直径2.2mm、深さ1.5mm、縦横3mmピッチで9個ある)に載置される。トレイ部5aの下面には温度測定の為の熱電対9が取り付けられ、そのリード線

(図示略)は原料容器5の支持棒5bに沿って延び、支持ロッド6の内部の配線通路内を通過して外部へ延び制御ユニット(図示略)に接続されている、ソレノイドアクチュエータ7は、ソレノイドコイルにより支持ロッド6を上下に所定ストローク(例えば、約2mm)だけ移動駆動できるように構成され、制御ユニットにより駆動制御される。

チャンパーケース3は、円筒状の筒体3aと上端を塞ぐ頂板3bとで構成され、筒体3aの側部には、原料4aを観察する開口窓(図示略)が形成されている。チャンパー2内の雰囲気の不活性ガス(例えば、アルゴンガス等)とするため、チャンパーケース3の筒体3aには、真空ポンプにより排気する為の且つ不活性ガスを供給する為のポート10と、不活性ガスがチャンパー2内を流れるようにする為の排出ポート11と、排出ポート11を開閉する開閉弁12とが設けられている。そして、少なくとも原料4aが溶融して凝固するまでの期間は不活性ガスの流れを遮断し気密状態に保持できるように構成されている。

チャンパー2とゴールドイメージ炉8との間を仕切る光透過性に優れる透明な石英板13が設けられ、この石英板13の外周部の両面にはOリング14が設けられている。ゴールドイメージ炉8は、アルミニウム・マグネシウム合金製の炉本体16と、この炉本体16の内面に形成された金メッキされた楕円体形反射面17と、この楕円体形反射面17の焦点の位置に発光部を位置させたハロゲンランプ18(最大消費電力1kW)と、ハロゲンランプ18の位置を微調節する為の微調節機構19と、冷却水通路20を形成する通路形成体21とを備えている。

ハロゲンランプ18のランプ端子22から電流を供給すると、ハロゲンランプ18の発光部から放射された赤外光は、楕円体形反射面17で反射し、石英板13を透過して楕円体形反射面17の他方の焦点に集光する。この地方の焦点の位置に原料容器5のトレイ部5aが配置されているため、原料容器5内の原料4aを所定温度で溶融することができる。尚、この単結晶体制造装置1において、原料容器5と支持ロッド6とソレノイドアクチュエータ7とが結晶核生成手段に相当する。但し、ソレノイドアクチュエータ7以外の上下駆動アクチュエータを適用してもよい。

この単結晶体制造装置1を、(株)地下無重力実験センター(日本国、北海道空知郡上砂川町に設置)の落下塔で使用する落下カプセル内に収め、落下カプセルが重力加速度で落下中に発現する $10^{-4}G$ 以下の微小重力環境下(持続時間10秒)で、次のようにして結晶成長実験を実施し、種結晶を用いることなく半導体原料の粒状融液から直接粒状単結晶に成長させることができた。

最初に、純度9N以上のGeの結晶で一辺が1.47mmの立方体の原料4aをトレイ部5aの9つの凹部5dに1個ずつ合計9個収容した。次、チャンパー2内を真空に排気してからアルゴンガスを流しながらハロゲンランプ18により原料4aを加熱溶解した。ゴールドイメージ炉8の温度設定は予め1Gの重力環境下で完全に溶ける温度を目視で確認しておき、その温度より2〜3℃高めに設定した。次に、原料4aの溶解後開閉弁12を閉じ、チャンパー2内をアルゴンガスの静止雰囲気にし、溶解温度で15秒程度保持した後落下カプセルの落下を開始した。その落下開始から1〜3秒後にハロゲンランプ18の電源を切るとともに、ソレノイドアクチュエータ7を作動させて原料容器5を20mm/secの速度で約0.2mm下方（落下カプセルの落下方向）へ移動させた。その結果、融液4bはトレイ部5aの凹部5dから球状融液となって原料容器5に対して相対的に上向きに浮上し、自然冷却されながら過冷却状態になり、慣性運動により数秒以内に球状融液4bが原料容器5の上壁部5cや支持棒5bの固体壁面と衝突し、その固体壁面との接触により、過冷却状態の粒状融液4bの端面の一部の表面自由エネルギーが低下して粒状融液4bの一部に結晶核が生成された。この時の融液4bの挙動はビデオカメラにより実時間で記録された。その後落下カプセルの落下中に融液4bは放熱を続け、粒状融液4bの結晶核から結晶が成長しつつ凝固して粒状の単結晶体になり、10秒間の微小重力持続時間（落下カプセルが重力加速度で落下している時間）を経て落下カプセルはブレーキにより制動力を受けながら落下塔の下で受け止められ停止した。その後落下カプセルから単結晶体製造装置1を取り出し、単結晶体製造装置1から単結晶体を取り出した。

単結晶体は固体壁面と接触後にトレイ部5aの底面上に戻っているものや固体壁面に付着した状態のものもあった。いずれの単結晶体にも固体壁面に接触した痕跡が見られた。固体壁面との衝突が緩やかに行われた単結晶体は球形に近い形であり、固体壁面との衝突がやや激しく行われた単結晶体は砲弾形の形状であった。しかし、いずれの単結晶体においても、X線回折で結晶性を調べたところ周期的なラウエ斑点が観測され単結晶体になっていることが確認された。

尚、図1には、原料4aの時間的変化が模式的に示され、未溶解の原料4aがトレイ部5aの右端に示され、微小重力環境に突入前の溶解した融液4bがその左側に示され、微小重力環境に入ってから浮遊しつつ慣性運動により原料容器5の上壁部5cに接触した粒状融液4bが上壁面の下側に示されている。

ゲルマニウム（Ge）原料以外に、ガリウムアンチモナイド（GaSb）の原料と、インジウムアンチモナイド（InSb）の原料を用いて同様の実験を行った。原料の大きさはいずれも0.4mm³にカットしたものをを用い、1〜4個を各凹部5d内に収容して溶解させ夫々融液を作った。加熱溶解温度は原料に応じて設定するとともに落下開始

後、原料容器5を下方に移動させるまでの時間を1〜5秒範囲とし、浮上した粒状融液が壁面に接触するまでの浮遊時間を2.3秒以内とした。落下カプセルの落下完了後、単結晶体を回収しX線回折で調べたところ、これらが単結晶化していることが確認された。

以上説明した単結晶体の製造技術は、単結晶体製造装置1を微小重力環境実現手段に適用し、微小重力環境下に過冷却状態の粒状融液4bを単結晶体に凝固させることを特徴とするものである。

この単結晶体製造技術によれば、微小重力環境実現手段で実現された微小重力環境を活用するため、スペースや時間的な制約が少なく、種々の結晶成長条件の設定が可能であること、宇宙の微小重力環境で単結晶体を製造する技術として好適であること、種結晶を用いることなく原料の融液から直接粒状の単結晶体を製造できること、種々の材料（単一元素の半導体、化合物半導体、金属材料、絶縁材料等）の単結晶体を製造できること、小型の装置で単結晶体を製造できること、等の効果が得られる。

実施形態2（図2参照）

この実施形態に係る単結晶体製造装置は、地上において自由落下による微小重力環境を活用して単結晶体を製造する装置であり、この装置による単結晶体の製造方法は比較的容易に実施することができる。

最初に、この単結晶体製造装置について、図2を参照して説明する。

図2に示すように、この単結晶体製造装置31は、原料32aを収容し且つ真空雰囲気を作るチャンパー33を形成するチャンパーケース34、そのチャンパー33の上側に配置された加熱手段としてのゴールドイメージ炉35、チャンパーケース34の下端に接続されて鉛直方向に所定長さ（例えば、約4m）延びる上部落下チューブ36であって原料32aが融解した粒状融液32bを垂直に自由落下させる為の上部落下チューブ36、上部落下チューブ36の下端から下方へ延びる下部落下チューブ37であって融液32bが凝固する時間に必要な落下長さ（例えば、約10m）を有する下部落下チューブ37、チャンパー33内に原料32aを供給して保持解除可能に保持する原料供給保持機構38、下部落下チューブ37の上端付近に配設され落下中の融液32bと微小時間の間接触するグラファイト製の回転片39、下部落下チューブ37の下端側に連なり融液32bが結晶化した単結晶体の衝撃を吸収し冷却する液槽を備えた回収槽40などを備えている。

図示のように、チャンパーケース34とゴールドイメージ炉35の間は透明な石英板41で仕切られ、チャンパーケース34と上部落下チューブ36の間はエアロック42で仕切られ、上部落下チューブ36と下部落下チューブ37の間はエアロック43で仕切られている。エアロック42を開けばチャンパー33と上部落下チューブ36内とが連通し、エアロック43を開けば上部落下チューブ36内と下部落下チ

ューブ37内とが連通する。ゴールドイメージ炉35には、前記実施形態1のものと同様の構造で、炉本体44の下面側には単楕円体形反射面45が形成され、その焦点位置にハロゲンランプ46が設けられ、ハロゲンランプ46から放射された赤外線はチャンパー33内のもう一つの焦点位置に集光される。この下側の焦点位置には原料供給保持機構38に保持された原料32aが配置される。

原料供給保持機構38は、石英製の回転丸棒47と、この回転丸棒47の左端部分に形成され且つ原料32aを保持する保持室47aと、石英製のスリーブ48と、石英製の原料挿入棒49と、回転丸棒47を180度回転させる回転アクチュエータ50と、原料挿入棒49を往復駆動する往復駆動アクチュエータ51と、スリーブ48に形成された原料投入口52などを有する。回転丸棒47は、チャンパーケース34の右側の壁部を挿通してチャンパー33内に導入され、その左端部分に円形断面で左端が開放した保持筒が形成され、保持筒内には原料32aを保持する保持室47aが形成され、保持筒の上端部には融液32bを落下させる為の開口47bが形成されている。

スリーブ48はチャンパーケース34の左側の壁部を挿通してチャンパー33内へ導入され、スリーブ48の右端部が保持筒に回転自在に内嵌されている。原料挿入棒49はスリーブ48の左端からスリーブ48内へ挿入され、原料投入口52からスリーブ48内へ供給された原料32aは原料挿入棒49により保持室47aへ押し込まれる。原料投入口52はキャップ53とOリングとで密封可能であり、スリーブ48の左端部は袋ナット54とOリングとで気密状にシールされている。

チャンパー33の内部を真空または不活性ガス雰囲気切换到るため、チャンパーケース34には排気ポート58と、排気ポート58を開閉可能な開閉弁59が設けられ、排気ポート58には真空ポンプと不活性ガス供給装置とが切換え式に接続されている。同様に、上部落下チューブ36内を真空または不活性ガス雰囲気に切換えるため、上部落下チューブ36には排気ポート60と、排気ポート60を開閉可能な開閉弁61が設けられ、排気ポート60には真空ポンプと不活性ガス供給装置とが切換え式に接続されている。同様に、下部落下チューブ37と回収槽40内を真空または不活性ガス雰囲気に切換えるため、下部落下チューブ37には排気ポート62と、排気ポート62を開閉可能なバルブ63が設けられ、排気ポート62には真空ポンプと不活性ガス供給装置とが切換え式に接続されている。前記回転板39は、粒状融液32bが自由落下す途中において粒状融液32bと接触できるように設置される。尚、回転板39が粒状融液32bと衝突する角度及び回転板39の回転速度を調整する機構（図示略）も設けられている。

回収槽40の底部の液容器64には、落下して来る単結晶体32cの衝撃を緩和し且つ単結晶体32cを冷却する為のシリコン冷却液65が収容され、回収槽40の側壁部には、単結晶体32cを取り出す為の開口窓66と、この開口窓66

を開閉するエアロック67が設けられている。尚、前記ハロゲンランプ46、回転アクチュエータ50、往復駆動アクチュエータ51、開閉弁59、61、63、エアロック42、43、67、真空ポンプ、不活性ガス供給装置などを駆動制御する制御ユニット（図示略）も設けられている。尚、この単結晶体製造装置31において、回転板39が結晶核生成手段に相当する。

次に、単結晶体製造装置31を用いて半導体原料から粒状の単結晶体を製造する方法について説明する。

この単結晶体製造方法の特徴は、半導体材料からなる原料32aを融解させた融液32bを自由落下させ、その落下中の微小重力環境下において過冷却状態の粒状融液32bを固体表面に接触させて結晶核を生成し、その後さらに自由落下させながら凝固させて単結晶体32cに結晶化させることにある。

最初に、チャンパー33の下側のエアロック42を閉めた後、予め体積と形状を定めた原料32aを原料投入口52からスリーブ48内に入れ、原料挿入棒49により原料32aを保持室47aへ挿入し、キャップ53と袋ナット54を締めて気密にしたチャンパー33内の空気を排気して真空にする。同様に、上部落下チューブ36と下部落下チューブ37と回収槽40内も真空に排気し、原料32aの落下の際にはエアロック42、43を開放にし粒状融液32bが真空中を落下するように準備しておく。

ハロゲンランプ46により予め設定した温度まで加熱して保持室47a内の原料32aを溶融する。その融液32bは表面張力により半球状の融液になるが、その融液を一定温度で一定時間で保持する。その後回転丸棒47を180度回転させて開口窓47bを下側に向け融液32bを自由落下させる。

融液32bは表面張力で真球状の融液32bになり。上部落下チューブ36内を自由落下する間に微小重力環境下に急速に放熱して温度が低下し過冷却状態になる。この過冷却状態の融液32bは回転板39の固体表面と微小時間の間接触する。その結果、過冷却状態の融液32bの表面の一部に結晶核が生成する。その後融液32bの落下方向が振れて自由落下を続け、微小重力環境下に保持されたまま、球状のまま急速に凝固し単結晶体が成長して球状の単結晶体32cとなり、そのまま回収槽40の底部の液容器64内のシリコン冷却液65中に落下し、急冷され液容器64の底に停止する。

この単結晶体の製造方法において、落下前の融液の温度はハロゲンランプ46の出力調整により制御され、材料に応じた最適温度に設定される。落下前の融液32bの温度、融液32bの種類や大きさ、回転板39に接触するまでの時間又は落下距離等が、過冷却度に関係するため、これらのパラメータを装置の設計に反映する必要がある。また、回転板39が球状融液32bと接触する時の角度、接触圧力、その接触時間なども最適になるように制御する事が望ましく、回転板39の接触面の材質は化学的に安定

した材質であることが必要であるが、その接触面の材質も融液の種類などに応じたものを選択することが望ましい。さらに、回転板39との接触後融液32bが冷却液65に到達するまでに凝固を終了するように装置の落下距離を設定することが望ましい。

この単結晶製造方法は、原料として蒸気圧が低く真空中で熱分解しにくい材料の原料を適用することが望ましい。シリコン、ゲルマニウム、シリコンゲルマニウムの混晶、或いは、インジウムアンチモナイド、ガリウムアンチモナイド、これらの混晶などを適用出来る。但し、金属材料や絶縁材料の原料を用いて、それらの材料の単結晶体も製造できることは勿論である。

この単結晶製造技術によれば、種結晶を用いることなく原料の融液から直接球状の単結晶体に結晶化できること、球状の結晶欠陥の少ない高品質の単結晶体を製造できること、融液内の物質の密度差に基づく組成やドーピング不純物のバラツキが少なくなること、種々の材料（単一元素の半導体、化合物半導体、金属材料、絶縁材料等）の単結晶体を製造できること、地上に設置した装置で単結晶体を製造できること、結晶核生成手段の構成が簡単化すること、原料供給保持機構38から原料を連続的に供給することも可能であるため、単結晶体の量産も可能となること、等の効果が得られる。

実施形態3（図3～図6参照）

解離圧が高い元素を成分に持つ化合物半導体結晶においては、融液や固化した結晶から元素の解離を防ぐためアンブル又はカプセル中で結晶成長を行うことが多く、ブリッジマン法が採用されている。しかし、従来の技術では、種結晶を用いずに融液を直接単結晶体に結晶化させることは不可能であった。この実施形態に係る単結晶製造技術は、化合物半導体結晶の融液を合成し、種結晶を用いることなくその融液を直接単結晶体に結晶化することを特徴とするものである。

最初に、単結晶製造装置について説明する。

図3は単結晶製造装置71の全体を示し、図4は単結晶製造装置71の上端側部分を示し、図5は単結晶製造装置71の残りの部分を示す。図3～図5に示すように、単結晶製造装置71は、原料（図示略）を真空封止した石英製のアンブル72（これが、カプセルに相当する）、双楯円型ゴールドイメージ炉73と、このゴールドイメージ炉73の下側に連なる短い炉側チューブ74、この炉側チューブ74の下端に連なる落下チューブ75であって鉛直方向に所定長さ（例えば、約14m）延びる落下チューブ75、この落下チューブ75の下端に連なる回収槽76、ゴールドイメージ炉73のチャンバー77内にアンブル72を保持する吊り銅線78（カプセル保持手段に相当する）、温度検出用熱電対79、落下チューブ75内の高さ方向途中部に設けられた減速機構80、制御ユニット（図示略）などを有する。炉側チューブ74と落下チューブ75の間を仕切るエアロック81、落下チューブ75と回収槽76間を仕切

るエアロック82も設けられている。

前記双楯円型ゴールドイメージ炉73は、1対の単楯円体型ゴールドイメージ炉73a、73aを水平方向に対向させ、それらの共通の焦点を1点に一致させたものであり、アンブル72に収容された原料が共通の焦点に位置するように、アンブル72が図示のように吊り銅線78で保持され、原料を加熱溶融できるようにしてある。ゴールドイメージ炉73の上端部には気密端子83が設けられ、この気密端子83から吊り銅線78が延びると共に、気密端子83から延ばしたPt-PtRh製の熱電対79がアンブル72の副室72bの温度を検出するように接続されている。気密端子83には吊り銅線78に接続された外部端子84と、熱電対79に接続された外部端子85が設けられている。

ゴールドイメージ炉73に連結された炉側チューブ74には、ポート86とこのポート86を開閉可能な開閉弁87が設けられ、ポート86は真空ポンプに接続され、チャンバー77内の空気を排気できるように構成され、必要に応じて内部へ空気を導入可能である。気密端子83を取付ける端子取付け部材98には、アンブル72内の原料や融液を監視する為の透明な気密窓（図示略）が形成されている。図3、図4に示すように、落下チューブ75の側壁には、ポート88とこのポート88を開閉可能な開閉弁89が設けられ、ポート88は真空ポンプに接続され、チャンバー77内の空気を排気できるように構成され、必要に応じて内部へ空気を導入可能である。減速機構80は、落下チューブ75内を落下中のアンブル72を減速する為のものであり、落下チューブ75の内部の高さ方向途中部に配設されている。この減速機構80は、弱いスプリングにより矢印と反対方向へ付勢された左右1対の回転板80aを有し、各回転板80aの上端部は側壁部にヒンジ結合されている。落下中のアンブル72が1対の回転板80aに接触すると減速されるが、停止することなく落下を継続する。

回収槽76の底部の液容器90には、アンブル72の衝撃緩和と冷却を兼ねたシリコンオイル91と、衝撃吸収の為のシリコンゴム等のクッション材92が収容されている。回収槽76の側壁には、アンブル72を取り出す為の開窓93が設けられ、この開窓93はエアロック94で開閉可能に構成してある。

回収槽76の側壁には、ポート96とこのポート96を開閉可能な開閉弁97が設けられ、ポート96は真空ポンプに接続され、回収槽76内の空気を排気できるように構成され、必要に応じて内部へ空気を導入可能である。

図4に示すように、石英製のアンブル72は、原料の融液95bから単結晶体を作る主室72aと、この主室72aの上方に位置する副室72bであって蒸気圧が高い元素を蒸発させて主室72a内の融液95bに溶け込ませる為の副室72bとを有し、主室72aと副室72bの間には蒸気拡散調整用小穴72cを形成した拡散障壁72dが設けられている。解離圧が高い元素を含む化合物半導体の単結晶体を製造する場合には、このようなアンブル72内に原料を封入して落下

させる。

この場合、予め融点においてその化合物半導体の化学量論的組成となるように各構成元素について秤量した原料を主室72a内に収容するか、或いは、その化合物半導体の組成を持つ多結晶からなる原料を主室72a内に収容しておき、その原料をゴールドイメージ炉73により加熱溶解し化合物半導体の融液を作る。

一方、副室72bに解離圧が高い元素の原料を収める。そして、その元素の融点において主室72aの融液が化学量論的組成になるに必要なだけの解離圧相当の蒸気圧が発生するように原料の量と加熱温度を与える。尚、アンブル72と減速機構80とが結晶核生成手段に相当する。

次に、単結晶製造装置71を用いて、 $\text{In}_{0.97}\text{Ga}_{0.03}\text{As}$ 半導体の単結晶を製造する例について説明する。

アンブル72の主室72aの底部には、 $\text{In}_{0.97}\text{Ga}_{0.03}\text{As}$ 半導体の成分元素であるGaとInを入れる。仕込み量は $\text{In}_{0.97}\text{Ga}_{0.03}\text{As}$ の融点における融液組成に対応する所定のガリウム (Ga) とインジウム (In) の量とする。副室72bには、同様に $\text{In}_{0.97}\text{Ga}_{0.03}\text{As}$ の融点における砒素の解離圧とバランスする砒素 (As) 圧を発生するに必要な量なAsを入れる。これらの成分元素の原料を収容してからアンブル72内を真空中に排気し封止する。

このアンブル72は、その上端のリング部72eに吊り銅線78を通してゴールドイメージ炉73の共通の焦点の位置に吊り下げる。そして、チャンパー77の内部を真空排気してからハロゲンランプ73bに電流を流し、アンブル72の主室72aの底部を $\text{In}_{0.97}\text{Ga}_{0.03}\text{As}$ の融点よりやや高い1070℃に加熱すると共に、副室72bを約600℃に加熱する。加熱によって主室72aの底部には最初InとGaからなる融液ができ、副室72bではAsの一部が昇華し気体となって主室72a内に拡散してInとGaからなる融液と反応し、 $\text{In}_{0.97}\text{Ga}_{0.03}\text{As}$ の組成をもつ融液95bが合成される。融液95bが合成されるまでに予め真空排気した落下チューブ75と回収槽76内をアンブル72が自由落下できるように、エアロック81,82を開放状態にする。次に、 $\text{In}_{0.97}\text{Ga}_{0.03}\text{As}$ の融液95bの合成が完了した時点で、吊り銅線78に電流を流してそれらを溶断し、アンブル72を自由落下させると共にハロゲンランプ73bの電源をオフにする。

アンブル72は真空中を自由落下し、その落下の途中で1対の回転板80aと接触して減速され、その後更に自由落下を継続して回収槽76のシリコンオイル91に突入し、最後にシリコンゴムのクッション材92に衝突して停止する。

落下開始後自由落下するアンブル72内は微小重力環境に変わり、 $\text{In}_{0.97}\text{Ga}_{0.03}\text{As}$ の融液95bは浮遊し表面張力の作用で真球状になる。球状融液95bが落下中に放熱して過冷却状態になってから、アンブル72が1対の回転板80aと接触すると、落下速度が減速され、アンブル72内に重力が作用し、浮遊していた融液95bが主室72aの底面

の固体表面に微小時間の間接触する。そのため、球状融液95bの表面の一部に結晶核が生成する。その後アンブル72が自由落下を継続し放熱するため、主室72a内で浮遊状態の融液95bの結晶核から急速に結晶成長が進行して、球状融液95bの全体が $\text{In}_{0.97}\text{Ga}_{0.03}\text{As}$ の単結晶95cになり、その後シリコンオイル91に突入して冷却される。

以上説明した融液合成から凝固までの挙動について図6を参照して補足説明する。図6(a)は、アンブル72がゴールドイメージ炉73から落下開始する直前の状態を示し、ゴールドイメージ炉73で加熱され、核成分元素の原料が互いに溶けあって $\text{In}_{0.97}\text{Ga}_{0.03}\text{As}$ の合成融液95bができている。図6(b)は、アンブル72が落下チューブ75内を自由落下し内部に微小重力環境が生じ、融液95bが浮遊し表面張力の作用で球状になった状態を示す。この球状融液95bにおいては単結晶と同様に成分元素の多数の原子が規則性をもって配列しているものと推測される。図6(c)は、アンブル72が減速機構80の1対の回転板80aと接触して減速した時の状態を示す。球状融液95bが主室72aの底面(固体表面)と衝突して、球状融液95bの表面の一部が底面に接触し、その表面の自由エネルギーが低下するためその部分に結晶核が生成される。図6(d)は、アンブル72が減速機構80を通過して再び自由落下状態になり、浮遊した球状融液95bが凝固して球状の単結晶95cになった状態を示す。図6

(e)は、アンブル72がシリコン冷却液91に突入した時の状態を示す。この単結晶の製造方法は、この前記以外の各種の化合物半導体であって解離圧が高い元素を含む化合物半導体結晶の単結晶の製造に適用することができる。但し、金属材料や絶縁材料の原料を用いて、それらの材料の球状の単結晶も製造できることは勿論である。

この単結晶の製造技術によれば、種結晶を用いることなく融液から直接球状の単結晶に製造できること、複数種類の元素原料から化合物半導体を合成できること、微小重力環境下に浮遊状態で球状のまま単結晶化するので結晶欠陥が非常に少ない高品質の単結晶を製造できること、融液内の物質の密度差に基づく組成やドーピング不純物のバラツキが少なくなること、三元以上の化合物半導体の単結晶を製造できること、種々の材料(単一元素の半導体、化合物半導体、金属材料、絶縁材料等)の球状単結晶を製造できること、などの効果が得られる。最後に、前記実施形態1~3に次のような部分的な変更を加えた形態でも実施することができる。

1) ハロゲンランプに代えて、抵抗加熱装置、高周波電磁誘導加熱装置、電子ビーム加熱装置、レーザ加熱装置などの加熱手段を適用可能である。

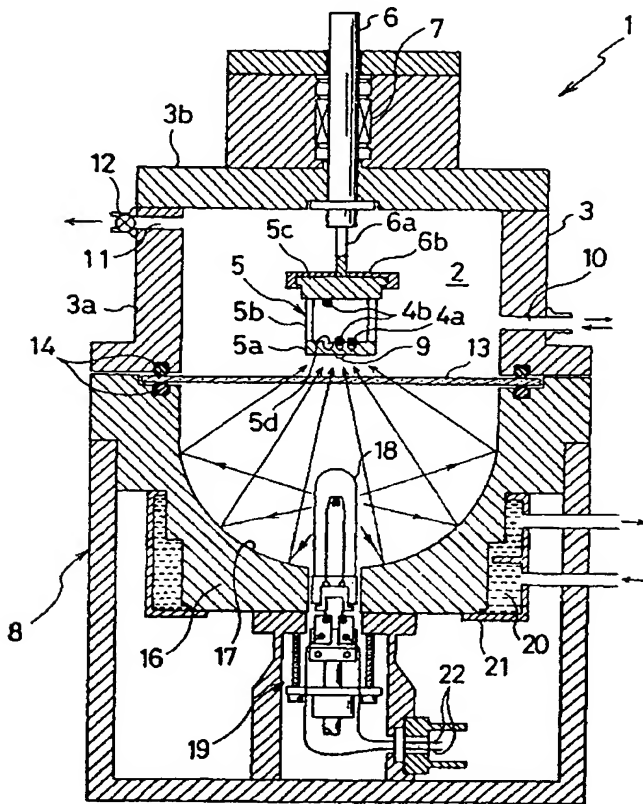
2) 実施形態3のようにアンブルを落下させて単結晶を製造する場合、温度が高い融液を作る主室と揮発性元素を蒸発させる温度の低い副室とを別々に加熱すること

19

が望ましい。そのため温度制御可能な夫々独立の加熱源により主室と副室とを加熱することが望ましい。これは、既存の技術でもって十分に可能である。

3) 微小重力環境下で浮遊状態にある粒状融液や球状融液は重力下にある場合と比べて融液からの結晶成長速度が非常に速いことが知られている。これに関する発明者の推察によれば、過冷却状態の融液の構造は、重力下の融液の構造と異なり、単結晶と同様に規則正しい原子配列をしているため、一旦結晶核が一点に又は局部的に生

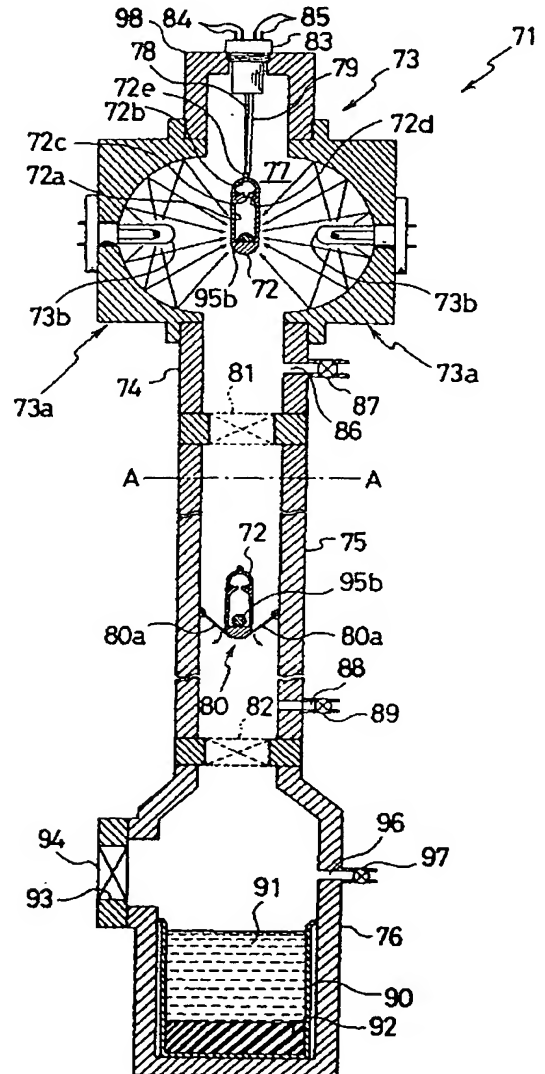
【第1図】



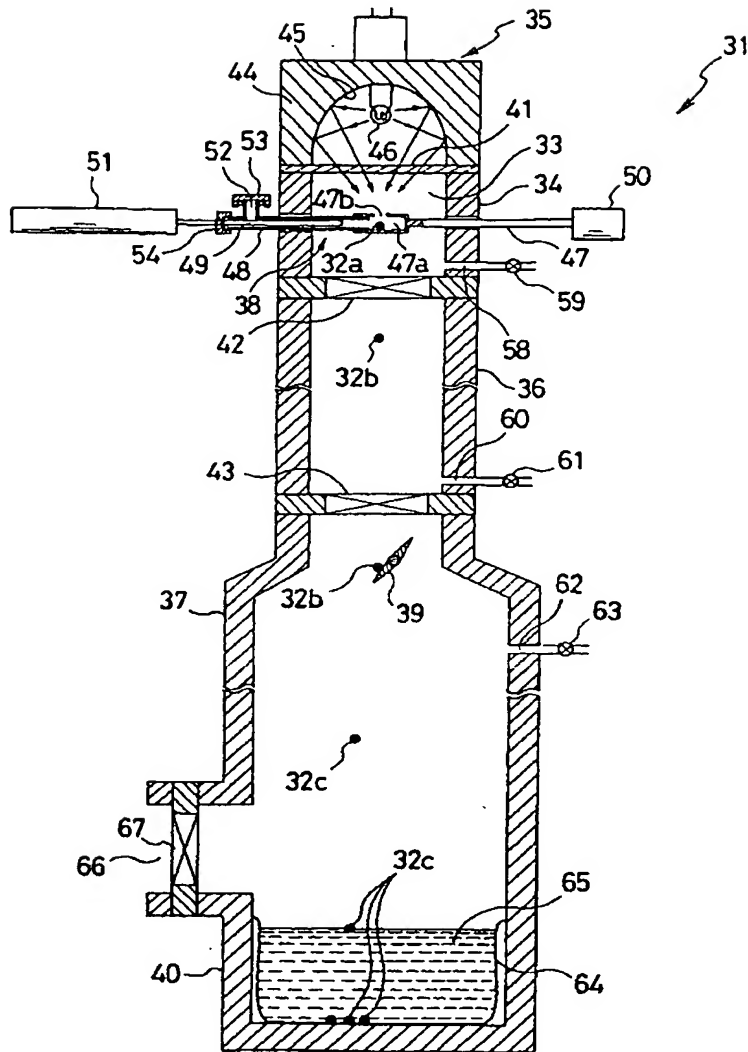
20

成されると、液相の化学ポテンシャルが大きい結晶核から急速に結晶が成長して単結晶になるものと考えられる。従って、前記実施形態のように、粒状融液の一端を他の固体物質に接触させて結晶核を生成する代わりに、落下途上の粒状融液の一端又は局部にイオンビームを照射して表面自由エネルギーを下げることによって結晶核を生成させ、その結晶核から単結晶を成長させることができる。

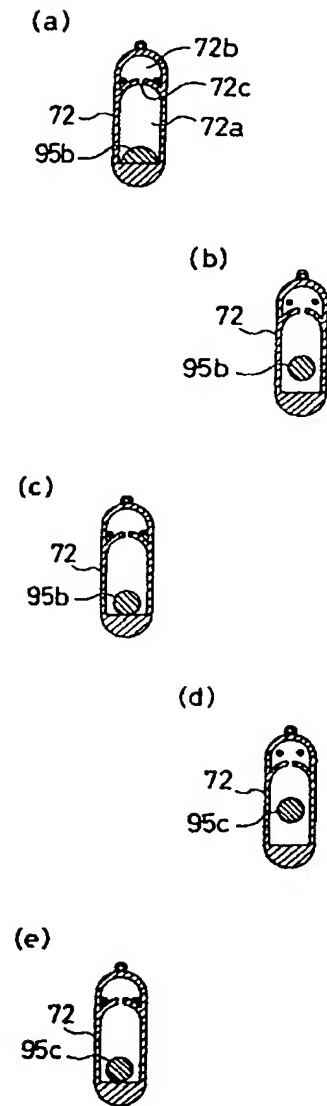
【第3図】



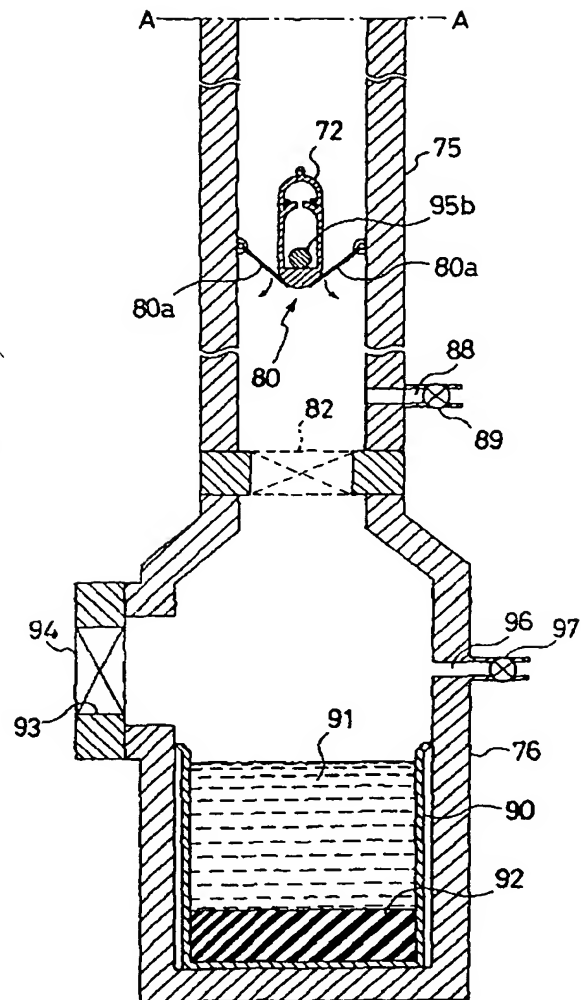
【第2図】



【第6図】



【第5図】



(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C30B 1/00 - 35/00
EPAT (QUESTEL)